

フラーレン分子からなるナノスケール重合体の金属的電気特性を初めて計測 C₆₀分子を用いたナノスケール電子デバイスへの応用に期待

平成15年2月12日
東京工業大学
独立行政法人物質・材料研究機構

【概要】

東京工業大学（学長：相沢益男）原子炉工学研究所（所長：藤井靖彦）の尾上 順 助教授と独立行政法人物質・材料研究機構（略称NIMS、理事長：岸 輝雄）ナノマテリアル研究所（所長：青野正和）ナノ電気計測グループの中山知信 アソシエートディレクターらの研究グループは、フラーレン分子C₆₀¹⁾のナノスケール薄膜に超高真空中で電子線を照射して得られた重合C₆₀薄膜の電気伝導特性の直接計測に成功し、それが室温・大気下で金属的電気特性を示すことを初めて発見した。

今回の研究成果は、ナノクラスターであるC₆₀分子からなるナノスケール薄膜を半導体、金属へとその電気伝導特性を制御できることを示しており、C₆₀分子を用いたナノスケール電子デバイスへの応用が期待される。

1. 研究の背景

フラーレン分子C₆₀は、60個の炭素原子からなる直径0.7nm程度の安定なナノクラスターとして知られており、精製技術および量産技術がすでに確立している。C₆₀分子は分子間力（ファンデルワールス力）によって互いに引き寄せあう。このような分子間力を介して安定化したC₆₀集合体、すなわちC₆₀分子性結晶の電気伝導特性は絶縁性（抵抗率：10⁸～10¹⁴ cm）であるが、カリウム（K）、ナトリウム（Na）、セシウム（Cs）、ルビジウム（Rb）などのアルカリ金属をドーピングすると、そのドーピング量に応じて電気伝導特性が半導体性、金属性、さらには超伝導性へと変化することが知られている。このような広範な電気伝導の制御性は電子デバイス応用という観点からも注目されるが、これまでマクロなC₆₀集合体についての研究例があるのみであった。将来の極微細電子デバイスへの応用を考えると、分子1～100個程度分の厚みしか持たないC₆₀薄膜や、同程度の幅しか持たないC₆₀ナノワイヤーなどのナノスケールC₆₀集合体の電気伝導特性制御が可能かどうかを調べる必要があった。

ナノスケールのC₆₀集合体に関しては、マクロな集合体と同様にアルカリ金属のドーピングや分子間の結合がなければ電気を通しにくいものと予測されるが、集合体のサイズが小さいためにドーピングを均一に行うことは大変困難である。

一方、光や電子線をC₆₀分子のマクロな集合体に照射すると分子間に化学結合が生じ、重合が起こることが知られている。光によって重合したC₆₀薄膜の電気伝導特性の変化については、理論的予測があるものの、実測された例は無く、また電子線によって重合したC₆₀薄膜の電気伝導特性については、理論的予測も実験もなかった。

2. 今回の研究成果

同研究グループは、不純物を添加せずに、C₆₀分子同士の結合を誘起して物性制御を行う研究を進めていたが、今回、C₆₀分子のナノスケール薄膜に超高真空中で電子線を照射して得られた重合C₆₀ナノ薄膜の電気伝導特性の直接計測に初めて成功し、それが室温・大気下で金属的電気特性を示すことを突き止めた。

図1は、二つのC₆₀分子が電子線によって重合した様子を示している。同研究グループは、フーリエ変換赤外分光法²⁾を用いることにより、電子線照射とともにC₆₀分子結晶に見られる特有の振動ピークが消滅していき、新たな振動ピーク(1350 cm⁻¹付近)が現れることを確認した(図2)。詳細な解析の結果、増加した振動ピークは、C₆₀分子とC₆₀分子との間に負の曲率をもつ構造(分子間をつなぐ馬の鞍状の部分:図1参照)が生成したことで、すなわち重合が起こったことにより現れたピークである。つまり、C₆₀分子のナノスケール薄膜の分子結晶性が消失し、C₆₀分子同士が化学的に結合した重合薄膜へと変化したことを示す。

この重合薄膜の電気伝導特性は、多探針走査トンネル顕微鏡(MP-STM)³⁾を用いた4探針法⁴⁾によって室温・大気下で計測した。MP-STMを用いれば、ナノ薄膜の破壊を防ぐために、その表面に軽く触れるように探針を設置することができるだけでなく、探針の間隔を自由に変えて計測することが可能である。今回の電子線重合C₆₀ナノ薄膜は、マイクロメートルスケールの領域構造を持っており、単一の領域内に4本の探針を設置することが重要であったが、このような計測はMP-STMの得意とするところである。

今回計測された電流-電圧特性は、電子線重合C₆₀ナノ薄膜が室温・大気下で金属的であることを示し、4探針法によって求められた抵抗率は1~10 cm程度であった(図3)。重合していないC₆₀分子結晶の抵抗率は10⁸~10¹⁴ cmであることから、電子線重合したことにより8桁以上の抵抗率減少が認められた。また、厚みが異なる電子線重合C₆₀薄膜における同様の計測から、抵抗率は薄膜の厚みに依存しないことが分かった。これは、電子線重合C₆₀薄膜の厚み全体にわたって電子が伝導することを意味しており、図1の重合構造が3次的に広がっていることを示している。

なお、同研究グループでは、光(紫外~可視光領域)を照射することによって、半導体的なナノスケール光重合C₆₀薄膜を形成し、理論的予測と一致していることも同じ手法によって明らかにした。

3. 波及効果と今後の課題

ナノスケールの構造体に対して、均一な不純物添加を行うことは現在の技術では大変困難である。従って、ドーピングをせずに室温・大気下で金属的電気伝導性を発現できたという今回の発見は、ナノスケール配線、ナノ電極形成、量子デバイス構築などナノスケール電子デバイス実現に道を拓くものである。また、炭素は地球上に豊富に存在し、環境への負荷も少ないことから、C₆₀分子を用いたデバイスはエコロジーデバイスとしても注目されるものと期待される。

同研究グループは、電子線を照射することでC₆₀分子のナノ構造を金属的に変化させうることを踏まえて、今後、電子線リソグラフィ技術⁵⁾によるC₆₀分子ナノ構造の構築に関する研究を展開する予定である。

用語説明

1) フラーレン分子 C_{60}

60 個の炭素原子がサッカーボール状に 3 次元中空分子となったもの。米国の建築家であるバックミンスターフラーが設計したドーム状の構造に似ているため、「フラーレン」と呼ばれる。

2) フーリエ変換赤外分光

赤外線を物質にあて透過または反射した赤外線を分光することにより、物質の特有の構造に由来した特有の振動数をもつ吸収ピークをスペクトルとして得ることにより、物質の構造に関する情報が得られる。

フーリエ変換赤外分光とは、干渉計により全波数領域の総合情報（インターフェログラム）を同時に測定し、これをフーリエ変換という数学手法を使って各波数成分に対する情報に分解（赤外スペクトル）するため、測定効率が非常に良い。

3) 多探針走査トンネル顕微鏡 (MP - STM)

1980 年初頭に IBM のローラー博士とビニツヒ博士によって開発された走査トンネル顕微鏡をベースにして、中山アソシエートディレクターと青野ナノマテリアル研究所長らのグループによって開発された新しいナノスケール物性計測装置。それぞれ原子レベルの精度で制御できる複数の探針を、ナノスケールの大きさしかない材料や構造に直接接触させるなどして、個々のナノ材料やナノ構造の電気伝導特性を評価できる唯一の装置。

4) 4 探針法

薄膜の抵抗計測において、一般的に利用される手法。探針（計測用の電極）が二つであると、探針と薄膜との間の接触抵抗および薄膜の抵抗を同時に計測してしまう。この問題を解決するために、4 つの電極を直列に並べて薄膜抵抗を計測する。具体的には、外側の二つの電極間に電圧を与えて流れる電流を計測し、内側の二つの電極間での電圧の降下を計測することによって、接触抵抗の影響を受けない薄膜抵抗の計測が実現できる。

5) 電子線リソグラフィ技術

微細なパターンを、電子ビームを用いて形成する技術。電子ビームの径はナノオーダーにまで絞ることができ、ナノオーダーでの加工が可能となる。

(問い合わせ先)

東京工業大学 企画広報室

〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

電話 : 03 - 5734 - 3644 , 3645 FAX : 03 - 5734 - 3649

独立行政法人物質・材料研究機構 広報・支援室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 - 2 - 1

電話 : 029 - 859 - 2026 FAX : 029 - 859 - 2017

(研究内容に関する問い合わせ先)

東京工業大学 原子炉工学研究所

助教授 尾上 順 (おのえ じゅん)

電話 : 03 - 5734 - 3073 FAX : 03 - 5734 - 3073

E-Mail : jonoe@nr.titech.ac.jp

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノマテリアル研究所ナノ電気計測グループ

アソシエートディレクター 中山知信 (なかやま とものぶ)

電話 : 029 - 859 - 2563 FAX : 029 - 859 - 2501

E-Mail : NAKAYAMA.Tomonobu@nims.go.jp

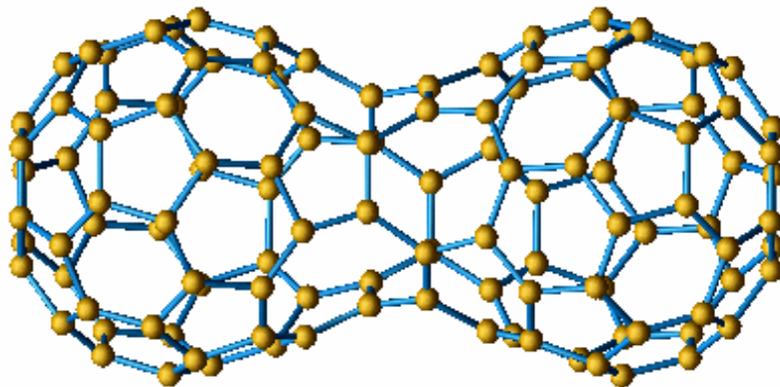


図1 電子線照射により C_{60} 薄膜に形成されたピーナツ状 C_{120} 構造。
このような重合反応が3次元的に拡がりポリマー構造を形成している。

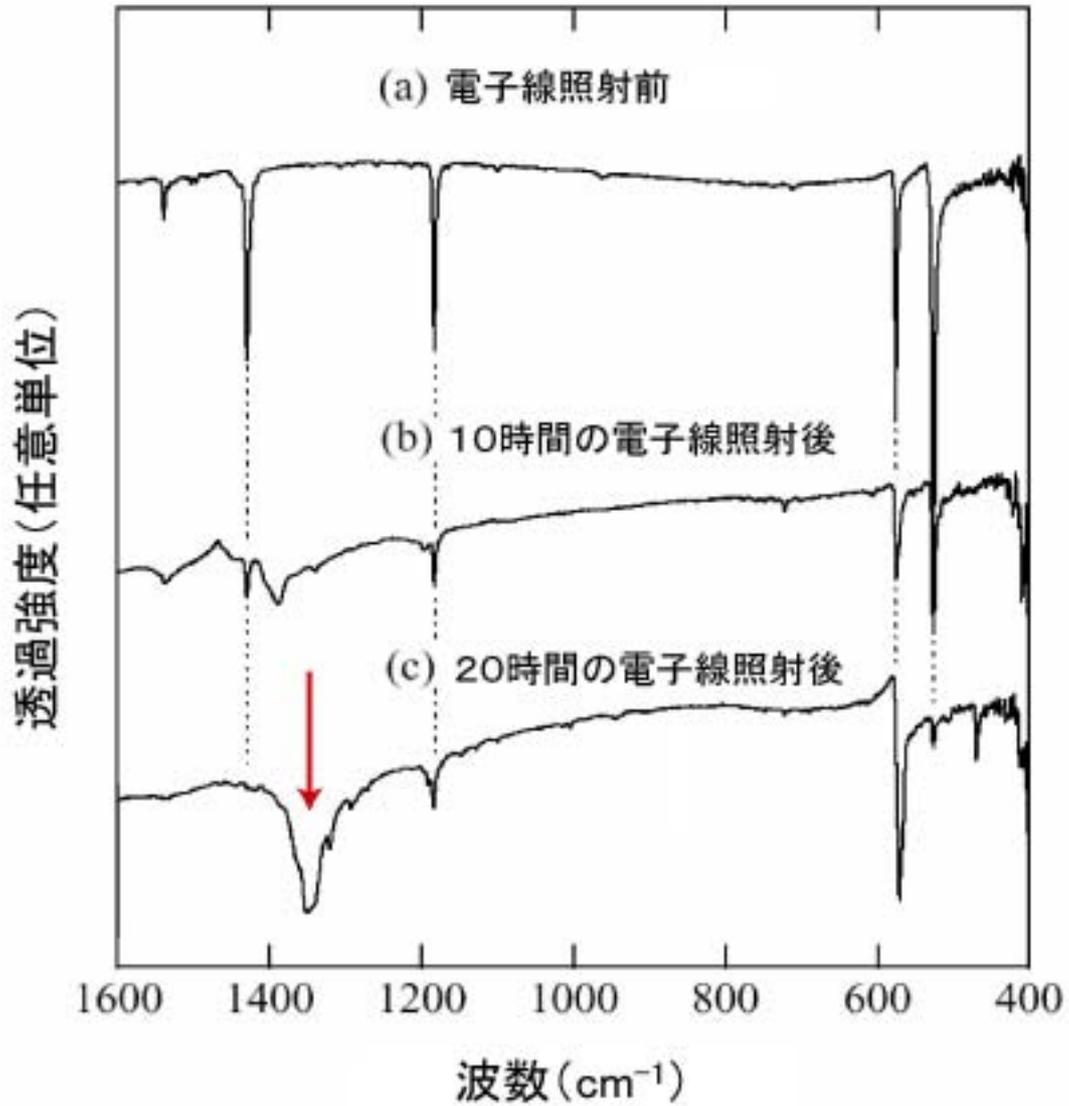


図2 電子ビーム照射前と後の C_{60} 薄膜の赤外振動吸収スペクトル。電子線の照射によって C_{60} 分子結晶に見られる特有の振動ピーク (1430 cm^{-1}) が消滅していき、 1350 cm^{-1} 付近に新しい振動ピーク (赤い矢印で示した) が現れる。新しい振動ピークは C_{60} 分子間に図1のような重合構造が生じたことに対応している。

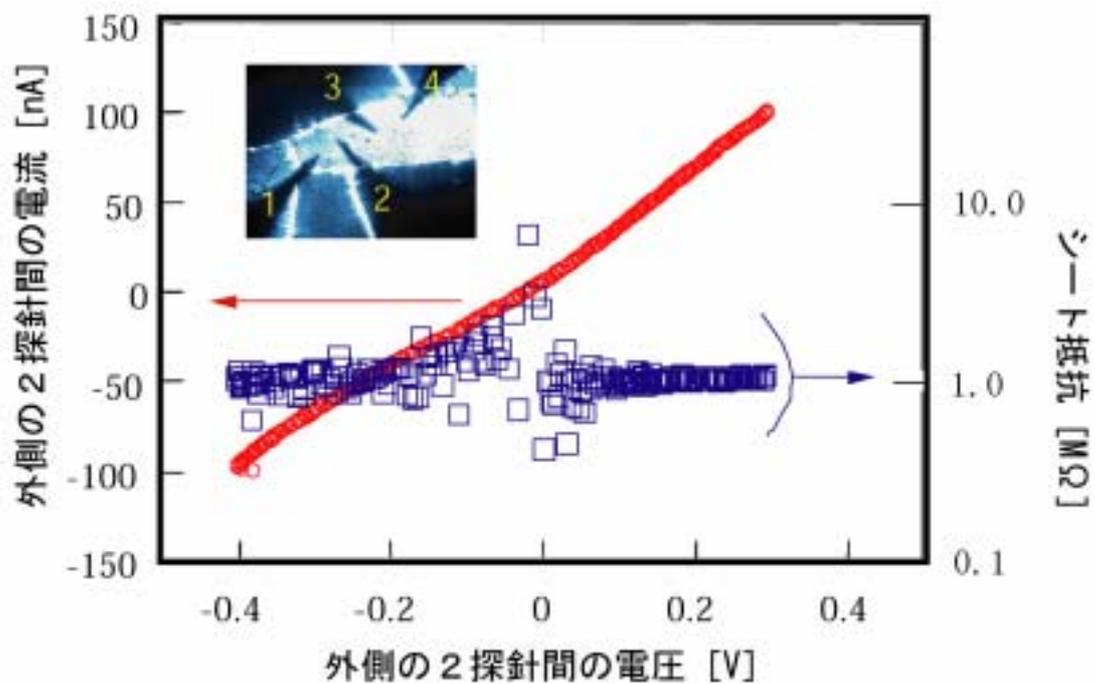


図3 室温・大気下で測定した 20 時間電子線照射した C_{60} 薄膜 (厚さ 70nm) のシート抵抗 (青) と電流 - 電圧特性 (赤)。シート抵抗の 1M は、抵抗率 7 cm に相当する。挿入図は 4 本の探針を電子線重合 C_{60} ナノ薄膜の単一領域内に設置して電気伝導特性計測を行っているところ。この場合の探針間距離は 35 μm 。